



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-53396

⑫ Int. Cl. 4

C 10 J 3/00

識別記号

府内整理番号

7433-4H

⑬ 公開 昭和62年(1987)3月9日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 合成ガスの製造方法および装置

⑮ 特願 昭61-200233

⑯ 出願 昭61(1986)8月28日

優先権主張 ⑰ 1985年8月30日 ⑱ イギリス(GB) ⑲ 8521608

⑳ 発明者 スワン・チオン・シー オランダ国 1031 シー・エム アムステルダム、バト  
ホイスウエヒ 3

㉑ 出願人 シエル・インターナシヨネイル・リサーチ・マーチヤツピイ・ベ

㉒ 代理人 弁理士 川原田 一穂

## 明細書

## 1. 発明の名称

合成ガスの製造方法および装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) 反応帯域内で水蒸気を用いて炭化水素の接触リホーミングを行い、この反応帯域と燃焼ガスとの熱交換を行い、熱交換実施後の燃焼ガスの少なくとも一部を燃焼帯域に再循環させることを特徴とする合成ガスの製造方法。

(2) 热交換実施後の燃焼ガスを、燃焼帯域に再循環させる前に圧縮することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 前記の燃焼ガスが、圧縮された酸素含有ガスを燃焼帯域内で燃料と反応させることによつて得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(4) 燃焼帯域が、反応帯域から或距離をへだてた場所に設置されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の方法。

(5) 酸素含有ガスの少なくとも一部を圧縮する

ための動力を得るために、熱交換実施後の燃焼ガスを膨張させる操作を行うことを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項に記載の方法。

(6) 反応帯域で得られた合成ガスを、熱交換実施後の燃焼ガスの一部の膨張によつて生じた動力を用いて圧縮することを特徴とする特許請求の範囲第1項-第5項のいずれか一項に記載の方法。

(7) 热交換後の燃焼ガスを圧縮するために、余剰動力を使用することを特徴とする特許請求の範囲第5項または第6項に記載の方法。

(8) 膨張した燃焼ガスと酸素含有ガスとの熱交換を行うことを特徴とする特許請求の範囲第5項-第7項のいずれか一項に記載の方法。

(9) 反応帯域に二酸化炭素を供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項-第8項のいずれか一項に記載の方法。

(10) 热交換実施後の燃焼ガスの一部を 600-850℃、好ましくは 650-800℃の温度および 5-30 バール、好ましくは 10-20 バールの圧力において燃焼帯域に再循環させることを

特徴とする特許請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の方法。

① 反応器を有し、この反応器は原料導入手段および生成物排出手段を備え、これらの手段は反応器内の熱交換器と連通しており、燃焼ガスの導入手段および排出手段を有し、さらに燃焼器を有し、この燃焼器は反応器から距離をへだてて設置され、そしてこの燃焼器は前記の燃焼ガスの導入手段および排出手段と連通していることを特徴とする合成ガス製造装置。

② 燃焼器がガスバーナーの一部を占めるものであることを特徴とする特許請求の範囲第11項記載の装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 技術の分野

本発明は、反応帯域内で水蒸気を用いて炭化水素の接触リホーミングを行うことによつて合成ガス(synthesis gas)を製造する方法に関するものである。本発明はまた、前記方法の実施のために直接使用される装置にも関する。

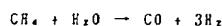
反応帯域の隣に一般に配置されるバーナーの中で燃料を燃焼させることによつて行うことができる。

多くの場合において、リホーミング反応帯域との熱交換を行つた後の燃焼ガス中に残つている顯然は、水蒸気の生成および過熱のために使用され、しかしてこの水蒸気は其後の種々の工程(たとえば水素製造工程、アンモニア合成工程およびメタノール合成工程等)において有利に使用できる。

しかしながら、リホーミング工程の近くで合成ガスを原料として使用して行われる種々の反応工程のうちの若干のものは、水蒸気の所要量がかなり少なく、すなわち、リホーミング反応帯域との熱交換の実施後の約1000℃または1100℃の温度を有する燃焼ガスの顯然を利用して生成させた水蒸気の量に比して、前記の種々の反応工程における水蒸気の消費量はかなり少ないのである。熱交換実施後の燃焼ガスが有するエネルギーの一部を、リホーマー炉に供給されるべき空気の圧縮のために使用することが提案された。また、リホーマー炉の中で生じた合成ガスを、ターボエキス

#### 背景技術

水蒸気(二酸化炭素を含んでいてもよい)の存在下に天然ガス等にリホーミングを行うことによつて、合成ガス(これは主成分として一酸化炭素および水素を含有し、かつそのほかに未変換炭化水素および水蒸気を含有するものである)が製造できることは周知である。このリホーミング反応は次式



で表わされるが、これは高度の吸熱反応である。

したがつて、反応器の温度を所定の値に保つてリホーミング反応を続けるために、かなりの量のエネルギーが必要である。必要なエネルギーは反応帯域の内側に供給でき(たとえば、空気による炭化水素の燃焼の如き発熱反応を連続的または間欠的に行うことによつてエネルギーを発生させて、これを使用する)、あるいは反応帯域の外側に供給でき、しかして反応帯域の外側へのエネルギーの供給は、リホーマー炉の内側のリホーミング反

パンダーで駆動される合成ガスコンプレッサーで圧縮することも提案された。このターボエキスパンダーは合成ガスコンプレッサーと空気コンプレッサーとの両者を駆動するものである。

合成ガスを原料として使用する若干の反応工程においては、圧縮エネルギーの所要量は比較的少ない。なぜならば炭化水素合成工程等における操作圧と、リホーミングユニットから出た合成ガスが有する圧力との差が比較的小さいからである。

合成ガスのみを生成し、余剰の水蒸気は発生させず、また、電気エネルギーまたは圧縮エネルギーの発生も不要である合成ガス製造工程においては、熱交換実施後の燃焼ガスの保有熱量の少なくとも一部を、この工程の熱効率の改善のために使用するのが有利であろうと思われる。

#### 発明の構成

リホーミング反応帯域との熱交換を行つた後の燃焼ガスの有効利用のために、このガスの少なくとも一部を燃焼帯域に再循環するのが有利であることが今や発見された。

したがつて本発明は、反応帯域内で水蒸気を用いて炭化水素の接触リホーミングを行い、この反応帯域と燃焼ガスとの熱交換を行い、熱交換実施後の燃焼ガスの少なくとも一部を燃焼帯域に再循環させることを特徴とする合成ガスの製造方法に関するものである。

燃焼ガスを再循環することによって得られる利益について述べれば、主な利益は、再循環ガス（このガス自体の温度はかなり低いために、水蒸気リホーミング反応のためには有用でない）の顯熱を、反応系内に確実に維持できることである。この再循環を行わない場合には、この顯熱が失われてしまい、あるいは他の用途に使用しなければならない。再循環燃焼ガスの温度は、燃焼器内のリホーミング反応を助けるのに適した値に戻すことができる。燃焼ガスの再循環によって得られる別の利益は、燃焼帯域の温度を一層正確に制御できることである。すなわち、熱交換実施後の比較的多量の燃焼ガスの流れを燃焼帯域の中で比較的小量の酸素含有ガスおよび燃料の流れと混合する

のであるから、その結果として、燃焼帯域内の温度が、この帯域の構成材料によって決められる制限範囲内の値に維持できるのである。さらに、かなりの量の再循環ガスを含有する比較的多量の燃焼ガス流が存在するから、この燃焼ガスと反応帯域との熱交換の効率がかなり改善できるという利益も得られる。さらに、慣用バーナー内の燃料の燃焼の場合と比較して、本発明の方法によれば燃焼温度が一層低くなり、したがつて、大気中への酸化窒素の放出量が一層少なくなるという利益も得られる。

従来の方法に従つて、熱交換実施後の燃焼ガス全部を燃焼装置から排出させて別の用途に使用する場合よりも、本発明方法に従つて操作を行う場合の方が、燃焼帯域における燃料の使用量が一層少なくなるであろう。したがつて、燃焼帯域への酸素含有ガスの供給量も一層少なくしなければならない。燃焼帯域における圧縮された酸素含有ガス（好ましくは空気）と燃料との反応によって生じた燃焼ガスの場合には、上記の供給量の減少

効果が特に顯著である。したがつてこの場合には、燃焼ガスの再循環を行わない場合に比して一層小形のコンプレッサーが使用でき、圧縮のためのエネルギーの消費量が一層少なくなる。本発明方法では、燃焼帯域の熱効率を向上させることによって操作全体にわたる効率を向上させるために、圧縮されそしてこの圧縮によって予熱された酸素含有ガスを使用するのが好ましい。

合成ガス製造用反応器内を燃焼ガスを通過させた結果として、多少の圧力低下（たとえば0.5-5バール程度の圧力低下）が生ずるが、これを補なうために、熱交換実施後に燃焼帯域に再循環される燃焼ガス流の少なくとも一部を最初に、前記帯域内の主要部の圧力と大体同じ圧力値になる迄圧縮するのが好ましい。あるいは、エジェクター型の燃焼器が使用でき、この場合には、熱交換実施後の燃焼ガスの活性化のために必要な圧力上昇の度合は比較的小さい。この場合には、燃焼ガスを直接に燃焼帯域に再循環させるのが有利である。

燃焼帯域は、反応帯域から離れた位置に設置す

るのが好ましく、リホーミング反応器の外側の場所に設置するのが最も好ましい。これによつて、所定の規模の合成ガス製造操作を行うための反応器の寸法を一層小さくすることができる。従来の方法の場合には、反応帯域の近くに複数のバーナーが配置されるので局所的に遇熱される危険があつたが、これに対し本発明では、反応帯域が燃焼ガスの熱によって実質的に一様に加熱できるのである。

本発明はまた、反応器を有し、この反応器は原料導入手段および生成物排出手段を備え、これらの手段は反応器内の熱交換器と連通しており、燃焼ガスの導入手段および排出手段を有し、さらに燃焼器を有し、この燃焼器は反応器から距離をへだてて設置され、そしてこの燃焼器は前記の燃焼ガスの導入手段および排出手段と連通していることを特徴とする合成ガス製造装置にも関する。

反応器の内側に同心型二重管を設け、この2つの管の間の環状空間に触媒を入れるのが好ましい。外側の管すなわち外管は、水平方向に配置された

供給用マニホールド中に実質的に垂直に配置するのが有利である。供給用マニホールドは、炭化水素／水蒸気（および任意に二酸化炭素）を含有してなる反応原料の供給のために使用される。外管の下端部は閉鎖されていて、環状触媒床内を通過して下降するガス流はこの下端部において流動方向を変える。生じた生成物ガスは内管の中を流動通過する。内管は生成物排出用のマニホールドと接続させるのがよい。

好ましくは、燃焼ガス（その温度はたとえば900-1200°Cである）はリホーミング反応器に、その管状反応帯域の下端部の下側またはその近傍から入り、該反応器の上部（この部分の温度は比較的低く、たとえば650-800°C程度である）に位置する横型の入口マニホールドの下側の場所から反応器を出る。前記の同心管を上記の方法に従つて配置した場合にはその熱い下端部は自由に膨張できる場所に位置し、そしてマニホールドはその熱膨張が最低限に抑制される場所に位置する。

## 発明の具体例

次に、本発明の具体例について添附図面参照下に詳細に説明する。この具体例には、本発明の種々の好ましい特徴が例示されている。

添附図面に記載の装置では、燃料を管（1）を通じて燃焼器（2）に入れるのである。本発明方法の好ましい具体例に使用される前記燃料の例には、合成ガスを原料として使用して実施される（重質）炭化水素合成工程から排出されたエフルエントガスがあげられる。この燃料は高圧下に供給する。酸素含有ガス流（一般に空気）（3）をコンプレッサー（4）で圧縮し、管（5）を通じて燃焼器（2）に供給する。燃焼器（2）から出た熱い燃焼ガスは管（6）を経てリホーミング反応器の区域（7）に送られる。この反応器において、区域（7）内の熱い燃焼ガスと接触リホーミング区域（8）内の物質との間に熱交換を行う。接触リホーミング区域（8）には、管（9）を通じて原料流を供給する。この原料流は炭化水素および水蒸気を含有してなるものである。二酸化炭

素もまたリホーミング区域（8）に供給するのが好ましく、そしてリホームガス（すなわち、リホーミング反応によって生じたガス生成物）中のH<sub>2</sub>/CO比を、該ガスの其後の処理（たとえば炭化水素合成工程において使用すること）のために適した所望値に調節するのが有利である。このリホーミング工程を上記の炭化水素合成工程と組合せて実施する場合において、管（9）を通じて供給される原料流の好ましい例には、上記炭化水素合成工程においてその所望生成物（たとえば1分子当たり5個またはそれ以上の炭素原子を有する炭化水素）から分離されたガス（たとえば二酸化炭素、一酸化炭素、水素および／またはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>炭化水素）を含有してなるものがあげられる。

リホーミング区域（8）から出た合成ガスは、管（10）を通じてコンプレッサー（11）に送り、ここで所望値になるまで圧縮するのが有利である。許容最高圧になるまで圧縮することも可能である。管（10）を通る合成ガスの圧力値が其後の処理のために適した値である場合、もしくは、

酸素含有ガス流（3）および該合成ガスの両者の圧縮のために充分な動力が得られない場合には、コンプレッサー（11）は省略できる。コンプレッサー（11）のために適当な動力の例には、熱交換実施後の燃焼ガス流（12）をターボエキスパンダー（13）内で膨張させることによつて得られる動力があげられる。ターボエキスパンダー（13）で得られた余剰動力（すなわち上記の目的のために使用する必要がない余剰動力）は、熱交換実施後の燃焼ガスの圧縮のために使用するのが有利であつて、この目的のために、ターボエキスパンダー（13）を直接にコンプレッサー（15）と接続し、あるいは発電機（図示せず；これは、本発明方法の操作開始のためにも使用できるモーター／発電機構造を有するものであることが好ましい）と接続するのが好ましい。この発電機は、コンプレッサー（15）駆動用モーター（図示せず）に電力を供給するための電源として使用されるものである。

好ましくは、熱交換実施後の燃焼ガスを、（圧

縮後に) 管(16)を通じて燃焼器(2)に再循環させ、しかしてこの再循環流の温度は600-850℃、好ましくは650-800℃、圧力は5-30バール、好ましくは10-20バールである。

燃焼器(2)、ターボエキスパンダー(13)、コンプレッサー(4)（および／または他のコンプレッサー）は、1つの装置（すなわちガスチーピン装置）の中で組合わせて使用でき、これによつて、本発明に係るコンパクトな構造のリホーミング装置が得られる。このリホーミング装置は、たとえば陸地から離れた場所で使用するのに非常に適したものである。

次に本発明の実施例を示す。

#### 実施例

添附図面に記載の装置を用いて次の操作を行つた。メタン930トン／日、水蒸気2790トン／日および二酸化炭素870トン／日を含有してなる原料流を、温度475℃、圧力15バール（絶対）において管(9)を通じてリホーミング反応

器の接触リホーミング区域(8)供給した。接触リホーミング区域(8)において前記原料流と、アルミナ担体上に担持されたニッケルを含有してなる触媒とを接触させて熱交換反応を行うことによつて合成ガスを生成させた。この合成ガスを、接触リホーミング区域(8)から管(10)を経て温度650℃、圧力13バール（絶対）において排出させた。

管(16)を経て温度750℃、圧力15バール（絶対）において燃焼器(2)に再循環された燃焼ガス27530トン／日を、燃焼器(2)において再加熱し、燃焼生成物と混合した。この燃焼生成物は、管(1)を通じて供給された燃料ガスとしての水蒸141トン／日を、管(5)を通じて供給された空気5070トン／日（425℃の温度において15バールの圧力（絶対）に圧縮された空気）で燃焼させることによつて得られたものであつた。

その結果得られた燃焼ガスをリホーミング反応器内の区域(7)に入れた。区域(7)に入る該

燃焼ガスの温度は1030℃、圧力は15バール（絶対）であつた。次いでリホーミング区域(8)との熱交換によつて該燃焼ガスの温度は730℃に低下した。熱交換実施後の燃焼ガス5211トン／日をターボエキスパンダー(13)において大気圧に膨張させ、そこから温度300℃において排出させた。

前記の記載から明らかなように、この実施例では、熱交換実施後の燃焼ガスの84%（すなわち全量32741トン／日のうちの27530トン／日）を、従来の方法の場合のように水蒸気生成または圧縮の目的のために使用する代りに、燃焼器に再循環させたのである。

#### 4. 図面の簡単な説明

添附図面は、本発明装置の一例の略式管系図である。

1…燃料供給管；2…燃焼器；3…酸素含有ガス流供給管；4…コンプレッサー；7…リホーミング反応器内の燃焼ガス通過区域；8…接触リホーミング区域；9…原料供給管；11…コンプレ

ツサー；13…ターボエキスパンダー；15…コンプレッサー。

代理人の氏名 川原田 一穂

